



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

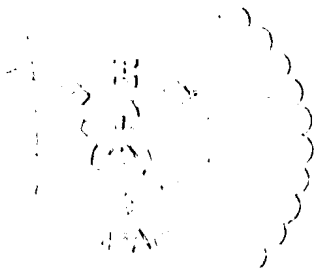
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 5 0 3 9 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 0 3 9 1]

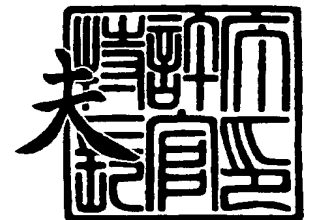
出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 9 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P03034ND

【提出日】 平成15年 2月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05K 03/46

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 田原 伸治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 川島 敏行

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100092266

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 崇生

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104422

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶崎 弘一

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100105717

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾崎 雄三

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104101

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 俊彦

【電話番号】 06-6838-0505

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074403

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903185

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合絶縁層の形成方法及び配線基板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 部分イミド化されたポリアミド酸を含有する接着層を金属箔上に形成する工程と、その接着層の表面にポリアミド酸を含有する溶液を塗布する工程と、前記塗布した溶液を相分離させて多孔質層を形成する工程と、前記接着層および多孔質層のイミド転化を行う工程とを含む複合絶縁層の形成方法。

【請求項 2】 前記部分イミド化されたポリアミド酸は、赤外吸収スペクトルにおけるイミド環の C=O 結合に由来する吸光度 A1 とアミド酸の C=O 結合に由来する吸光度 A2 との比 $RA (= A1 / A2)$ が、0.1～5.0 である請求項 1 に記載の複合絶縁層の形成方法。

【請求項 3】 前記接着層を形成する工程が、金属箔の表面にポリアミド酸を含有する溶液を塗布した後、加熱により溶媒の乾燥とポリアミド酸の部分イミド化とを行うものである請求項 1 又は 2 に記載の複合絶縁層の形成方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 いずれかに記載の複合絶縁層の形成方法によって形成される複合絶縁層。

【請求項 5】 絶縁層の形成工程と配線層の形成工程とを含む配線基板の製造方法において、前記絶縁層の形成工程は、請求項 1～3 いずれかに記載の複合絶縁層の形成方法により前記絶縁層を形成するものであることを特徴とする配線基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリイミド樹脂製の接着層と多孔質層とからなる複合絶縁層の形成方法、当該形成方法で得られる絶縁層、及び当該形成方法で絶縁層を形成する配線基板の製造方法に関する。本発明は、特に周波数 600 MHz 以上の高周波信号に対応した高周波用配線基板の絶縁層を形成する技術として有用である。

【0002】

【従来の技術】

近年の情報・通信機器における情報処理の高速化や通信電波の高周波数化などに伴い、電子部品等を実装する配線基板にも、高周波に対応できる性能が要求されている。例えば、配線基板の絶縁層には、優れた高周波伝送特性を発現すべく、高周波における誘電率及び誘電正接が小さいことなどが要求される。

【0003】

すなわち、配線基板の回路内では誘電損失といわれる伝送過程におけるエネルギー損失が生じ、この誘電損失は、信号の周波数 f と誘電率 ϵ の $1/2$ 乗と材料の誘電正接 $\tan \delta$ の積に比例する。このため周波数 f が大きい高周波用の配線基板では、特に誘電率 ϵ と誘電正接 $\tan \delta$ とが小さい材料が要求される。また、信号の伝送速度は誘電率 ϵ の $1/2$ 乗に逆比例するため、この点からも高周波用途では、誘電率 ϵ の小さいものが望まれる。

【0004】

このような低誘電率、低誘電正接の絶縁層を形成する方法として、樹脂材料自体が低い誘電率等を有するものを使用する方法が従来は一般的であった。このような低誘電率の樹脂材料としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素高分子やポリイミド樹脂などが知られている。

【0005】

また、材料樹脂自体の誘電率より更に低い誘電率の絶縁層を形成する方法として、絶縁層を多孔質構造とする技術も存在する。例えば、微細な連続孔を有する多孔質構造を持ち、空孔率が $15 \sim 80\%$ である高耐熱性樹脂フィルムからなる多孔質絶縁材料が知られており、具体的には、湿式凝固法によりポリアミド酸の多孔質膜を製膜した後、多孔質膜のイミド転化を行って得られたポリイミド多孔質膜が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

一方、上記のような多孔質膜を配線基板の絶縁層に使用する場合、金属層又は配線パターンと多孔質膜の密着性を高める上で、接着層を介在させることが好ましい。また、当該接着層によって、接着層を介して多孔質膜に積層した金属層をエッチングする際に、エッチング液が多孔質膜に進入して、マイグレーションなどを引き起こすのを防止することができる。但し、多孔質層による低誘電率化の

効果を高める上で、接着層の厚みはできるだけ薄いことが望ましい。

【0007】

このように接着層を介して多孔質膜に金属層を積層する方法としては、例えばポリアミド酸を含むドーブを金属箔に塗布して乾燥によりフィルム化した後、再びポリアミド酸を含むドーブを塗布し、これを水中に浸漬して多孔質膜を製膜した後、フィルム化した接着層と多孔質層のイミド転化を同時に行う方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。

【0008】

【特許文献1】

特開 2000-319442 号公報（第1頁、図1）

【特許文献2】

特開 2002-43743 号公報（第2頁、図3）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のようにして接着層の表面に多孔質層を形成する方法では、イミド化前の接着層に多孔質層を形成するためのドーブを塗布した際に接着層が再溶解してしまい均一な接着層を形成できない。その結果、接着層が存在しない部分が発生するなどし、エッチング液が多孔質膜に進入することによる問題が生じ易かった。

【0010】

一方、多孔質層を形成するためのドーブを塗布する前に、接着層のイミド化を行うことにより、再溶解を防ぐことも可能であるが、この方法では、接着層と多孔質層との密着力が不十分になることが判明した。

【0011】

そこで、本発明の目的は、薄くて均一な接着層が形成でき、しかも接着層と多孔質層との密着力が十分となる複合絶縁層の形成方法、当該形成方法で得られる絶縁層、及び当該形成方法で絶縁層を形成する配線基板の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究したところ、接着層に含有されるポリアミド酸を部分イミド化しておき、多孔質層の形成後に両層をイミド転化することで、接着層と多孔質層との密着力が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

即ち、本発明の複合絶縁層の形成方法は、部分イミド化されたポリアミド酸を含有する接着層を金属箔上に形成する工程と、その接着層の表面にポリアミド酸を含有する溶液を塗布する工程と、前記塗布した溶液を相分離させて多孔質層を形成する工程と、前記接着層および多孔質層のイミド転化を行う工程とを含むことを特徴とする。本発明において「部分イミド化された」とは、ポリアミド酸の繰り返し単位中に、一部イミド環を有していることを指し、イミド環の存在は赤外吸収スペクトルによって評価することができる。

【0014】

本発明の複合絶縁層の形成方法によると、接着層に含有されるポリアミド酸が部分イミド化されているため、多孔質層を形成するためのドーブを塗布した際に接着層の再溶解が生じにくいので、薄くて均一な接着層を予め形成しておくことで、その状態が保持される。また、接着層が完全にイミド化していないため、多孔質層の形成後に両層をイミド転化することで、接着層と多孔質層との密着力を向上させることができる。その結果、薄くて均一な接着層が形成でき、しかも接着層と多孔質層との密着力が十分となる複合絶縁層の形成方法を提供することができる。

【0015】

上記において、前記部分イミド化されたポリアミド酸は、赤外吸収スペクトルにおけるイミド環のC=O結合に由来する吸光度A1とアミド酸のC=O結合に由来する吸光度A2との比RA(=A1/A2)が、0.1～5.0であることが好ましい。このRAは具体的には実施例に記載の方法で測定される。接着層に含有されるポリアミド酸がこの吸光度比RAの範囲であると、より確実に、接着層の再溶解の抑制と密着力の向上とを実現することができる。

【0016】

また、前記接着層を形成する工程が、金属箔の表面にポリアミド酸を含有する溶液を塗布した後、加熱により溶媒の乾燥とポリアミド酸の部分イミド化とを行うものであることが好ましい。溶液の塗布によると金属箔との密着性が高まり、また、後の加熱によってポリアミド酸の部分イミド化の程度を制御し易くなる。

【0017】

一方、本発明の複合絶縁層は、上記いずれかに記載の複合絶縁層の形成方法によって形成されることを特徴とする。このため、上記の如き作用効果によって、薄くて均一な接着層が形成でき、しかも接着層と多孔質層との密着力が十分となる。

【0018】

他方、本発明の配線基板の製造方法は、絶縁層の形成工程と配線層の形成工程とを含む配線基板の製造方法において、前記絶縁層の形成工程は、上記いずれかに記載の複合絶縁層の形成方法により前記絶縁層を形成するものであることを特徴とする。本発明の配線基板の製造方法によると、上記の如き作用効果によって、薄くて均一な接着層が形成でき、しかも接着層と多孔質層との密着力が十分となるので、絶縁層の剥離による断線等が生じにくく、耐久性や信頼性の高い配線基板となる。

【0019】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0020】**〔複合絶縁層の形成方法〕**

図1は、本発明の複合絶縁層の形成方法の一例を示す工程図である。本発明の複合絶縁層の形成方法は、図1(a)～(b)に示すように、部分イミド化されたポリアミド酸を含有する接着層2を金属箔1上に形成する工程を含む。

【0021】

金属箔1の材質は、銅、ニッケル、金、銀など何れでも良いが、配線パターンとしての導電性、加工性等の点から、銅であることが好ましい。金属箔1の厚さ

は、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。金属箔の表面には、接着層 2 との密着性を高めるために、粗面化処理、黒色処理などの物理的又は化学的な各種表面処理を行ってもよい。

【0022】

接着層 2 の形成は、別途フィルムとして作製したものをラミネートする方法でもよいが、金属箔 1 の表面にポリアミド酸を含有する溶液を塗布した後、加熱により溶媒の乾燥とポリアミド酸の部分イミド化とを行う方法が好ましい。

【0023】

溶液の塗布方法としては、ブレードコーター、コンマコーター、ロールコーター、カレンダーコーター、バーコーターなどによる塗布方法が挙げられる。得られる接着層 2 の厚みは、エッチング液の進入を防止する効果と低誘電率化をバランスよく実現する上で、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ がより好ましい。ここで、接着層 2 の厚みは、金属箔 1 が粗面化処理などされている場合、粗化処理面の凹凸の凸部からの厚みを基準とする。

【0024】

ポリアミド酸を含有する溶液は、例えば溶媒中でテトラカルボン酸成分とジアミン成分を略等モル反応させる方法や、同様のモノマーから予め重合したポリアミド酸を溶媒に溶解させる方法で得ることができる。ポリアミド酸の濃度は、塗布工程や乾燥工程の行い易さから、溶液中に $5 \sim 25$ 重量%であることが好ましい。

【0025】

テトラカルボン酸成分としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボ

キシフェニル) エーテル二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0026】

一方、ジアミンの例としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (DDE)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド-3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 5-ジアミノナフタレン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン (PPD)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジアミン、ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、4, 4'-ジアミノフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、2, 4-ビス (β -アミノ-第三ブチル) トルエン、ビス (p- β -アミノ-第三ブチルフェニル) エーテル、ビス (p- β -メチル- δ -アミノフェニル) ベンゼン、ビス-p- (1, 1-ジメチル-5-アミノ-ペンチル) ベンゼン、1-イソプロピル-2, 4-m-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ジ (p-アミノシクロヘキシル) メタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ジアミノプロピルテトラメチレン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4, 4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2, 11-ジアミノドデカン、1, 2-ビス-3-アミノプロポキシエタン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 11-ジアミノドデカン、2, 17-ジアミノエイコサデカン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 10-ジアミノ-1, 10-ジメチルデカン、1, 12-ジアミノオクタデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ピペラジン、

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)\text{NH}_2$ 、

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、
 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、
等が挙げられる。

【0027】

本発明で用いられるポリアミド酸としては、BPDA（ビフェニルテトラカルボン酸二無水物）-DDE（ジアミノジフェニルエーテル）-PPD（パラフェニレンジアミン）系のものが好適である。特に、DDE/PPDのモル比が30/70～10/90のものが好ましい。

【0028】

使用する溶媒は、特に限定されないが、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0029】

加熱による溶媒の乾燥とポリアミド酸の部分イミド化とは、順次行ってもよく、同時に行ってもよいが、部分イミド化に先立って溶媒の乾燥を行うのが、均一な接着層を得る上で好ましい。乾燥は、熱風乾燥やヒータによる乾燥などを行えばよく、90～120℃で1～5分間行うのが好ましい。

【0030】

また、ポリアミド酸の部分イミド化は、接着層の再溶解の抑制と密着力の向上とを実現する上で、120～300℃で1～60分間行うのが好ましい。このような加熱温度と加熱時間を変えることで、部分イミド化の程度を変えることができる。

【0031】

本発明において、接着層2に含有されるポリアミド酸の部分イミド化の程度は、赤外吸収スペクトルにおけるイミド環のC=O結合に由来する吸光度A1とアミド酸のC=O結合に由来する吸光度A2との比RA（=A1/A2）で定量することができる。本発明では当該吸光度比RAが、0.1～5.0であることが好ましく、0.5～3.0であることがより好ましい。

【0032】

本発明の複合絶縁層の形成方法は、図1(c)に示すように、接着層2の表面にポリアミド酸を含有する溶液3を塗布する工程を含む。ポリアミド酸としては、接着層2と同様のものが使用できる。但し、ポリアミド酸の濃度は、5重量%から25重量%の範囲が好ましく、7重量%から20重量%がより好ましい。濃度が高すぎると、粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難になるし、濃度が低すぎると多孔質膜が形成しにくくなる傾向がある。

【0033】

また、溶液3に含有されるその他の成分として、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の溶媒を混合して、相分離させる際の溶媒置換の速度を調整してもよい。また、孔径形状や孔径コントロールのために硝酸リチウムのような無機物やポリビニルピロリドンのような有機物を添加することもできる。添加物の濃度は溶液中に1重量%から10重量%まで添加するのが好ましい。硝酸リチウムを添加すると溶媒と凝固液との置換速度が速く、スポンジ構造の中にフィンガーボイド構造（指状にボイドを有する構造）を形成できる。ポリビニルピロリドンのような凝固スピードを遅くする添加剤を加えると、スポンジ構造が均一に広がった多孔質膜を得ることができる。

【0034】

溶液3の塗布方法も接着層2を塗布形成する場合と同様であるが、塗布温度は、好ましくは-20～40℃の温度範囲である。塗布の厚みは、形成する多孔質層4の厚みやポリアミド酸の濃度などに応じて決定される。

【0035】

本発明の複合絶縁層の形成方法は、図1(d)に示すように、塗布した溶液3を相分離させて多孔質層4を形成する工程を含む。相分離させる方法としては、凝固液に浸漬する方法、温度を変化させる方法、気相から吸湿させる方法、溶媒を除去する方法、又はこれらの組合せた方法などが挙げられる。但し、製膜工程のコストやこれに要する時間などの観点から、溶液を塗布したものを凝固液に浸漬する方法（湿式凝固法）が好ましい。

【0036】

湿式凝固法では、一般的に製膜溶液（ドープ）を基材に塗布（キャスト）した

ものを凝固液に浸漬して溶媒置換させることで樹脂を凝固（ゲル化）させ、水洗等により更に溶媒等を除去した後、凝固液等を乾燥除去するなどして多孔質膜を得る。

【0037】

凝固液としては用いるポリアミド酸を溶解せずに、上記溶媒と相溶性を有するものであれば、限定されないが、水やメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類及びこれらの混合液が用いられ、特に水が好適に用いられる。浸漬時の凝固液の温度は特に限定されないが、好ましくは0～80℃の温度である。

【0038】

本発明では、凝固液に浸漬前の溶液に水分を吸湿させて溶液を凝固又は部分凝固させた後に、凝固液に浸漬することにより、気相から徐々に水分を与えて凝固させ、多孔質膜の表面付近の空孔率が高めたり、表面の平均孔径を大きくすることが可能である。

【0039】

また、水洗等を行うのが好ましく、水洗は、凝固液への浸漬（凝固過程）に引き続いて行ってもよく、別途行ってもよい。なお、水洗温度としては、20～70℃が好ましい。

【0040】

水洗後、多孔質膜を取り出した後、必要に応じて乾燥が行われるが、乾燥の温度は多孔質膜の細孔が閉塞しなければ特に制限されない。乾燥に引き続いて、或いは乾燥と同時に後述するイミド化を行ってもよい。

【0041】

本発明の複合絶縁層の形成方法は、接着層2および多孔質層4のイミド転化を行う工程を含む。この工程は、従来と同様の条件が採用でき、例えば加熱装置内で300～500℃で1～3時間保持するなどすればよい。また、閉環水を好適に除去する上で、熱風循環し、窒素雰囲気とするのが好ましい。

【0042】

本発明の複合絶縁層は、以上のような複合絶縁層の形成方法によって形成され

る複合絶縁層であり、好ましくは、接着層 2 の厚みが $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 、多孔質層 4 の厚みが $10 \sim 40 \mu\text{m}$ であり、かつ接着層 2 と多孔質層 4 との 180° ピール強度が $400 \sim 600 \text{ g/cm}$ ($0.39 \sim 0.59 \text{ N/mm}$) である。また、接着層 2 の厚み (上面の高さ) が均一で、厚みのバラツキが $\pm 20\%$ 以内が好ましい。

【0043】

〔複合絶縁層の形成方法の他の実施形態〕

(1) 本発明では、別途フィルムとして作製したものをラミネートする方法で、部分イミド化されたポリアミド酸を含有する接着層を金属箔上に形成してもよい。その場合、剥離性を有する基材の表面にポリアミド酸を含有する溶液を塗布した後、加熱により溶媒の乾燥させてフィルム化したり、必要に応じて更にポリアミド酸の部分イミド化を行えばよい。

【0044】

フィルムのラミネートは、加熱や加圧を利用した各種ラミネータを使用することができるが、真空ラミネータなどを使用するのが好ましい。

【0045】

(2) 本発明の複合絶縁層の形成方法は、配線基板や絶縁層の表面に形成された金属箔に対して複合絶縁層を形成するものであってもよい。

【0046】

〔配線基板の製造方法〕

本発明の配線基板の製造方法は、絶縁層の形成工程と配線層の形成工程とを含み、以上のような複合絶縁層の形成方法により、絶縁層を形成するものである。以下、図 2 に示すような、配線層間に導電接続構造を有する配線基板を製造する場合について説明する。

【0047】

本発明の配線基板の製造方法では、金属柱、メッキスルーホール、導電性ペースト、レーザービアのメッキ、フィルドビアなどの導電接続構造が何れも採用できる。本実施形態では、図 2 に示すように金属柱により導電接続構造を形成する場合を例示する。

【0048】

まず、図1(a)に示す金属箔に代えて、略同じ高さの導電性突起1aを有する突起付金属箔1を用いる。突起付金属箔1の成形方法としては、エッチングで形成する方法の他、メッキで形成する方法、導電性ペーストで形成する方法などが挙げられる。これらの突起付金属箔1の金属箔部分の厚さは好ましくは1～50 μm である。導電性突起1aの高さは、2～100 μm が好ましく、5～50 μm がより好ましい。

【0049】

エッチングで形成する方法としては、2種の金属層からなる積層板を使用して選択的にエッチングしたり、1種の金属層をハーフエッチングする方法などが挙げられる。積層板としてはクラッド材や、メッキ材などが使用できる。

【0050】

次いで、上記のような突起付金属箔1に対し、接着層2と多孔質層4を前述と同様にして形成する。但し、接着層2の形成方法については、導電性突起1aが邪魔にならないように、予めフィルム化したシートを使用したり、カーテンコータなどにより溶液を塗布する方法が好ましい。

【0051】

更に、接着層5を積層した後、この接着層5から導電性突起1aを露出させる。具体的には、スパッタエッチング、表面のアルカリ処理、プラズマエッチング、研磨ロール等により、接着層5の表面部分を除去すればよい。

【0052】

次いで、導電性突起1aに導電接続するように金属層を接着層5により積層一体化する。積層一体化の方法としては、上記と同様の加熱プレスによる接着、加熱による接着などが挙げられる。

【0053】

その際、導電性ペーストなどを介して両者が導電接続されてもよい。その場合、スクリーン印刷などの方法で、接着層から露出させた導電性突起の上面に、導電性ペーストを塗布すればよい。導電性ペーストとしては、金属層を接着層により積層一体化する際に、加熱等で硬化する樹脂成分を含有するものが好ましい。

【0054】

得られた金属箔積層板は、必要によりパターン形成されて、配線層 6, 1b が形成された後に、両面配線基板、多層配線基板のコア基板や積層用基板として使用することができる。パターン形成は、例えばエッチング液を用いたエッチング等により行われる。エッチングは金属の種類に応じたエッチング液が使用され、パターンエッチングには、ドライフィルムレジスト等が使用できる。

【0055】

〔配線基板の製造方法の他の実施形態〕

(1) 本発明の配線基板の製造方法は、図 3 に示すような配線基板を製造するものであってもよい。この実施形態は、レーザー照射等で開孔した部分にメッキを行って、配線層間の導電接続構造を形成した例である。

【0056】

例えば図 1 (d) に示す積層板に、接着層 5 を形成した後、レーザー照射等で開孔を行う。次いで、その開口内および表面にメッキを施して金属層を形成した後、エッチングによりパターン形成して、メッキビア 7a および配線層 7 を形成すればよい。

【0057】

(2) 本発明の配線基板を特に高周波用に使用する場合、信号線とグランド層又は電源層により、マイクロストリップラインを形成したり、信号線の両面に絶縁層を介してグランド層又は電源層が形成されてもよい。

【0058】**【実施例】**

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。なお、複合絶縁層の各評価値は、次のようにして測定した。

【0059】**(1) 多孔質層の平均孔径**

多孔質層の断面について、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、写真撮影を行い、その写真のコンピュータによる画像解析から平均孔径を求めた。

【0060】

(2) 多孔質層の空孔率

多孔質層の容積と重量を測定し、多孔質層の比重を求め、これと素材の比重より、下式：

$$\text{空孔率 (\%)} = (1 - (\text{多孔質膜の比重} / \text{素材比重})) \times 100$$

により、空孔率を求めた。

【0061】

(3) 部分イミド化の程度の評価

フーリエ変換赤外分光分析装置 (Nicolet 社製, NEXUS 670, Ommi Sample) を用いて、ATR法 (一回反射法: Ge 45) で分解能 8 cm^{-1} 、積算回数 64 scan にて、接着層の赤外吸収スペクトルを測定し、イミド環の $\text{C}=\text{O}$ 結合に由来する 1774 cm^{-1} での吸光度 A_1 とアミド酸の $\text{C}=\text{O}$ 結合に由来する $1654 \sim 1674\text{ cm}^{-1}$ での吸光度 A_2 とその比 RA ($=A_1/A_2$) を求めた。

【0062】

(4) 密着力の評価

島津製作所製オートグラフを用いて、銅箔を 5 mm 幅でエッチングし銅箔の幅で短冊状に切り出したサンプルに対し、多孔質層側を固定し、多孔質層と接着層との界面で剥離することで、 180° ピール強度 (g/cm) を測定した。

【0063】

(5) エタノール浸透性の評価

複合絶縁層の接着層を上面にして、その表面にエタノールを含ませたペーパーで塗布し、しみ込みが生じた場所がないかを目視により観察して評価した。

【0064】

〔接着層の形成例 1〕

1/2 オンス厚みの電解銅箔 (古河サーキット株式会社製) マット面上に B P D A (ビフェニルテトラカルボン酸二無水物) - D D E (ジアミノジフェニルエーテル) - P P D (パラフェニレンジアミン) 系のポリイミド前駆体の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 15 重量% 溶液を製膜原液 (P P D/D D E の比率はモル比で 85/15) として、フィルムアプリーケーターを用いて、ギャップ

50 μm で均一の厚さに塗布した。これを100℃で 分間加熱して乾燥した後、表2に示す加熱温度と加熱時間で加熱処理を行い、部分イミド化の程度が異なる各種ポリアミド酸又はポリイミドからなる厚み2 μm の均一な接着層を形成した。

【0065】

〔接着層の形成例2〕

接着層の形成例1において、加熱条件を表3に示す加熱温度と加熱時間とし、フィルムアプリーターのギャップを変えて、厚み3 μm の接着層を形成すること以外は、同様にして均一の厚みの接着層を形成した。

【0066】

また、これらの接着層の一部と、加熱温度と加熱時間とを変えて同様に形成した接着層とについて、部分イミド化の程度を評価した結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

加熱温度	加熱時間	A 1	A 2	RA
120℃	20分	0.068	0.024	0.35
180℃	20分	0.060	0.055	0.92
200℃	20分	0.052	0.069	1.33
220℃	20分	0.028	0.079	2.82
240℃	20分	検出されず	0.092	—
300℃	20分	検出されず	0.092	—

〔多孔質層の形成例1〕

上記の接着層の形成例1～2で得られた積層板の接着層の表面に、BPDA（ビフェニルテトラカルボン酸二無水物）—DDE（ジアミノジフェニルエーテル）—PPD（パラフェニレンジアミン）系のポリイミド前駆体のN—メチル—2—ピロリドン（NMP）19重量%溶液を製膜原液（PPD/DDEの比率はモ

ル比で85/15)として、フィルムアプリーターを用いて、ギャップ100 μm で均一の厚さに塗布した。塗布後25℃の純水中に浸漬し、ポリイミド前駆体を凝固させた。凝固後90℃で1時間以上乾燥させた。乾燥後、窒素雰囲気中にて410℃で20分間熱処理し、両層が完全にイミド化された複合絶縁層を形成した。この複合絶縁層の多孔質層は、厚み20 μm 、内部の平均孔径0.3 μm 、空孔率約40%であった。

【0068】

この複合絶縁層について、接着層と多孔質層との密着力を測定した。その結果を加熱条件と共に表2～表3に示す。また、金属箔をエッチング液でエッチングして除去した複合絶縁層に対して、エタノールを用いて浸透性を評価したところ、何れもエタノールは浸透せず、接着層が均一に保持されていることが分かった。

【0069】

【表2】

温度	時間20分	6.5分	4分
200℃	400	420	500
300℃	280	290	315
410℃	275	280	280

表中の数字は180°ピール強度 (g/cm)。

【0070】

【表3】

温度	時間20分	6.5分	4分
200℃	433	440	480
300℃	320	360	385

410℃	255	301	314	
└──────────┘				

表中の数字は180°ピール強度 (g/cm)。

【0071】

表2～表3の結果が示すように、300℃を超える加熱処理では、接着層の完全なイミド化により、接着層と多孔質層との密着力が不十分になるのに対し、低温で部分イミド化された接着層では、多孔質層との密着力が顕著に向上している。

【0072】

〔多孔質層の形成例2〕

接着層の形成例1において、加熱処理を行わずに100℃で4分間乾燥のみを行って形成した接着層に対して、多孔質層の形成例1と同様にして多孔質層を形成した。得られた複合絶縁層の180°ピール強度は800g/cmと高かったが、エタノールを用いて浸透性を評価したところ、エタノールが浸透した部分が見られ、接着層が再溶解して部分的に欠落していることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の複合絶縁層の形成方法の一例を示す工程図

【図2】

本発明の複合絶縁層の形成方法の他の例を示す工程図

【図3】

本発明で製造される配線基板の一例を示す断面図

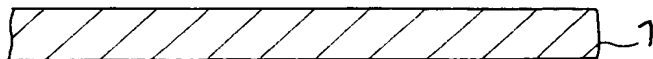
【符号の説明】

- 1 金属箔
- 2 接着層
- 3 ポリアミド酸を含有する溶液
- 4 多孔質層

【書類名】 図面

【図 1】

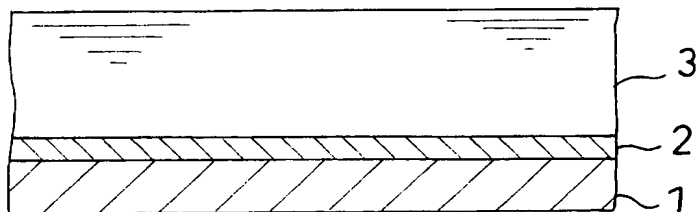
(a)



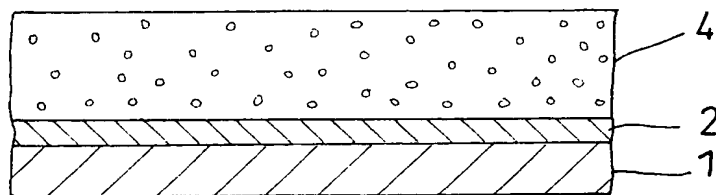
(b)



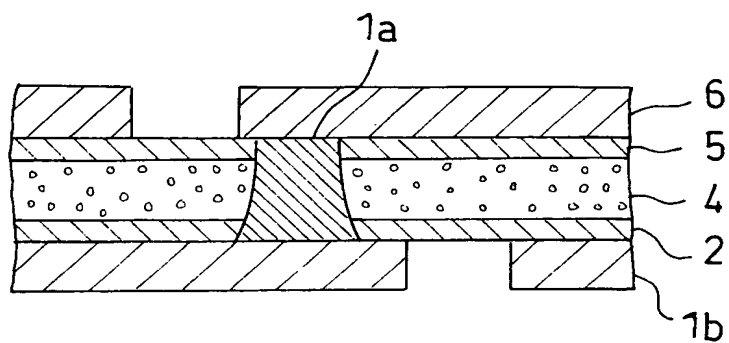
(c)



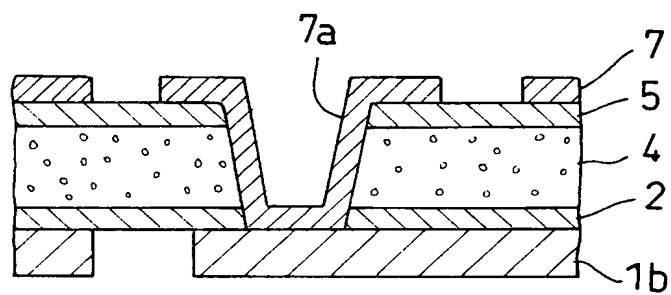
(d)



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 薄くて均一な接着層が形成でき、しかも接着層と多孔質層との密着力が十分となる複合絶縁層の形成方法、当該形成方法で得られる絶縁層、及び当該形成方法で絶縁層を形成する配線基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 部分イミド化されたポリアミド酸を含有する接着層 2 を金属箔 1 上に形成する工程と、その接着層 2 の表面にポリアミド酸を含有する溶液 3 を塗布する工程と、前記塗布した溶液 3 を相分離させて多孔質層 4 を形成する工程と、前記接着層 2 および多孔質層 4 のイミド転化を行う工程とを含む複合絶縁層の形成方法。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 5 0 3 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 6 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号

氏 名

日東電工株式会社